

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04359806

PUBLICATION DATE : 14-12-92

APPLICATION DATE : 04-06-91

APPLICATION NUMBER : 03132563

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : NAKATANI SEIICHI;

INT.CL. : H01B 3/12 C04B 35/00 H01G 4/12

TITLE : DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND DIELECTRIC FILTER USING
DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND ITS MANUFACTURE

ABSTRACT : PURPOSE: To make it possible to sinter a dielectric ceramic composition having a high dielectric constant, low dielectric loss and temperature coefficient of electrostatic capacity, and usable for a compact layered capacitors, etc., at low temperature and provide a dielectric filter using the composition and a copper as an inner conductor and give a method to manufacture the filter.

CONSTITUTION: Using a $\text{BaTiO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ type and a $\text{SiO}_2\text{-PbO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O}$ type and limiting ratio of each component, dielectric constant as high as at least 10, high Q, high specific resistivity and low temperature coefficient of electrostatic capacity are achieved even by sintering the composition at temperature as low as highest 1000°C at which copper is not oxidized. Also, using the composition and CuO as a starting raw material for a conductor part, an economical and highly reliable dielectric filter is obtained.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-359806

(43) 公開日 平成4年(1992)12月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/12	3 0 8	9059-5G		
C 0 1 B 35/00	J	8924-4G		
H 0 1 G 4/12	3 5 8	7135-5E		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-132563	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成3年(1991)6月4日	(72) 発明者	和田 達也 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	中谷 誠一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小鍛治 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物ならびに誘電体磁器組成物を用いた誘電体フィルタおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 小形で積層したコンデンサ等に使用する比誘電率が大きく、誘電損失や静電容量の温度変化率が小さい誘電体磁器組成物を低い温度で焼結できること、またその組成物と内部導体に銅を用いた誘電体フィルタとその製造方法とを実現することを目的とする。

【構成】 $\text{BaTiO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系と Al_2O_3 と $\text{SiO}_2\text{-PbO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O}$ 系からなる組成で、各成分量を限定した構成により、 1000°C 以下で銅が酸化しない条件下の焼成でも、10以上の比誘電率と高いQと高い比抵抗を持ち、静電容量の温度変化率が小さくできる。またこの組成物を用い導体部の出発原料をCuOとして、安価で信頼性の高い誘電体フィルタがえられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{BaTiO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系と Al_2O_3 と $\text{SiO}_2\text{-PbO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O}$ 系からなる組成で、かつ BaTiO_3 を4.0～8.0重量%、 Nd_2O_3 を7.0～14.0重量%、 Sm_2O_3 を2.5～5.0重量%、 TiO_2 を6.5～13.0重量%、 Al_2O_3 を15.0～35.0重量%、 SiO_2 を24.0～33.0重量%、 PbO を7.20～9.90重量%、 CaO を3.20～4.40重量%、 B_2O_3 を2.40～3.30重量%、 Na_2O を1.20～1.65重量%、 MgO を1.20～1.65重量%および K_2O を0.80～1.10重量%の範囲とし各成分の合計が100重量%からなる誘電体磁器組成物。

【請求項2】 請求項1記載の誘電体磁器組成物と、銅の内部導体を備えた誘電体フィルタ。

【請求項3】 請求項1記載の誘電体磁器組成物からなる無機成分に有機バインダと可塑剤を含むグリーンシートを作製し、前記グリーンシート上に CuO を主成分とするペースト組成物でスクリーン印刷によりパターンを形成し、前記グリーンシートとは別のパターンを前記ペースト組成物で形成したグリーンシートを所定の枚数だけ積層して多層化する未焼成積層体形成工程と、大気もしくは酸素雰囲気中で前記多層体内部の有機成分を焼却する熱処理工程と、前記 CuO を水素もしくは水素と酸素との混合気体中で金属銅にする還元工程と、酸素雰囲気中の焼成工程とからなる請求項2記載の誘電体フィルタの製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の誘電体磁器組成物からなる無機成分に有機バインダと可塑剤を含むグリーンシートを作製し、前記グリーンシート上に CuO を主成分とするペーストのスクリーン印刷と、前記グリーンシートの無機組成物と同一の組成の誘電体ペーストのスクリーン印刷を所定の回数だけ繰り返し行い多層化する未焼成積層体形成工程と、大気もしくは酸素雰囲気中で前記多層体内部の有機成分を焼却する熱処理工程と、前記 CuO を水素もしくは水素と酸素との混合気体中で金属銅にする還元工程と、酸素雰囲気中の焼成工程とからなる請求項2記載の誘電体フィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、比較的低い温度で焼成できる誘電体磁器組成物ならびにその組成物を使用し内部導体に銅を用いた誘電体フィルタおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンデンサなどの電子部品は、小形化に対する要望から積層したチップ部品化が急速に進んでいる。

【0003】 電子部品に対する小形化の要求は永続的で

あり、そのためには使用する誘電体磁器の比誘電率はできるだけ大きくなければならない。また高周波用としては誘電損失や静電容量の温度係数も小さくなければならない。

【0004】 また、多積層化にともない導体に使用される白金、パラジウムなどの高価な金属のコストにしろ割合が大きくなってきた。最近では、これらの貴金属に代わり、銀パラジウム合金、ニッケル、銅等の比較的安価な金属への置き換えが図られている。(たとえば特開昭49-19399号公報、特開平1-248326号公報、特開平1-227305号公報参照)しかし、これらの金属が使用できる誘電体磁器は、比誘電率は大きい、誘電損失や静電容量の温度係数は比較的大きいものが主であった。

【0005】 また、高周波帯域で使用する誘電体磁器に用いる導体としては、導電率が高く、はんだ付け性や耐イオンマイグレーション性の良い銅が有効であるが、銅を導体として同時焼成するためには、銅の融点以下でしかも銅が酸化されないように酸素中で焼成する必要がある。また出発原料として金属銅を使用した場合でも、焼成工程において、酸素が多いと銅が酸化され、逆に少ないと有機バインダが十分に分解されず良好な導体化が得られないので適確な酸素分圧にコントロールする必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記の従来の構成では、焼成工程での適確な酸素分圧にコントロールするのが困難であるという問題点、また有機バインダを焼却する工程で、銅の酸化による体積膨張で素体に亀裂が発生するという問題点を有していた。

【0007】 本発明は上記従来の問題点を解決するもので、1000℃以下の低い温度で焼成でき、しかも銅が酸化しないような低い酸素分圧化の焼成条件でも、誘電率が10以上で、高いQ(誘電損失値の逆数)と高い比抵抗をもち、静電容量の温度変化率も非常に小さい誘電体磁器組成物を提供することを第1の目的とする。

【0008】 また、銅などの卑金属を導体にした安価で信頼性の高い高周波用の誘電体フィルタおよびその製造方法を提供することを第2の目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 第1の目的を達成するために本発明の誘電体磁器組成物は、 $\text{BaTiO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系と Al_2O_3 と $\text{SiO}_2\text{-PbO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O}$ 系からなる組成で、かつ各成分量を所定範囲内に限定した構成を有している。

【0010】 第2の目的を達成するために本発明の誘電体フィルタおよびその製造方法は、上述の誘電体磁器組成物と銅の内部導体を備えた構成および前記の誘電体磁器組成物を無機成分とし有機バインダと可塑剤を含む第

1のグリーンシートを作製し、そのグリーンシート上にCuOを主成分とするペースト組成物で印刷してパターンを形成し、第1のグリーンシートとは別のパターンを形成した第2のグリーンシートを所定の枚数だけ積層して多層化するか、もしくはグリーンシート上にCuOペーストの印刷と、グリーンシートの無機組成物と同一の組成の誘電体ペーストの印刷を所定の回数だけ繰り返し多層化する未焼成積層体形成工程と、大気中もしくは酸素雰囲気中で多層体内部の有機成分を焼却する熱処理工程と、水素もしくは水素と窒素との混合気体中で金属銅にする還元工程と、窒素中の焼成工程からなる構成を有している。

【0011】

【作用】この構成によって、1000℃以下の比較的低*

*い焼成温度で、しかも銅が酸化されないような低い酸素分圧下の焼成条件においても、10以上の比誘電率、高いQ、高い比抵抗、小さい静電容量の温度係数をもつ誘電体磁器組成物および内部導体として銅を用いた誘電体フィルタとすることとなる。

【0012】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。

【0013】（実施例1）工業用原料のBaTiO₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂、PbO、CaO、B₂O₃、Na₂O、MgOおよびK₂Oを、（表1）の組成比になるように所定の量を秤量した。

【0014】

【表1】

試料番号	組成比 (重量%)											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
#1	10.0	17.5	0.25	10.25	15.0	21.0	8.30	2.80	2.10	1.05	1.05	0.70
#2	10.0	17.5	0.25	10.25	10.0	24.0	7.20	3.20	2.40	1.20	1.20	0.80
#3	8.0	14.0	5.0	18.0	12.5	28.5	8.55	3.80	2.65	1.425	1.425	0.95
#4	8.0	14.0	5.0	13.0	15.0	27.0	8.10	3.80	2.70	1.35	1.35	0.90
#5	8.0	14.0	5.0	13.0	17.5	25.5	7.65	3.40	2.55	1.275	1.275	0.85
#6	8.0	14.0	5.0	13.0	20.0	24.0	7.20	3.20	2.40	1.20	1.20	0.80
#7	7.0	12.25	4.875	11.875	15.0	30.0	9.00	4.00	3.00	1.50	1.50	1.00
#8	7.0	12.25	4.875	11.375	20.0	27.0	8.10	3.60	2.70	1.35	1.35	0.90
#9	8.0	10.5	3.75	9.75	25.0	27.0	8.10	3.80	2.70	1.35	1.35	0.90
#10	8.0	10.5	3.75	9.75	30.0	24.0	7.20	3.20	2.40	1.20	1.20	0.80
#11	5.0	8.75	3.125	8.125	30.0	33.0	9.90	4.40	3.30	1.65	1.65	1.10
#12	5.0	8.75	3.125	8.125	30.0	27.0	8.10	3.80	2.70	1.35	1.35	0.90
#13	4.0	7.0	2.5	6.5	40.0	24.0	7.20	3.20	2.40	1.20	1.20	0.80
#14	4.0	7.0	2.5	6.5	35.0	27.0	8.10	3.60	2.70	1.35	1.35	0.90
#15	4.0	7.0	2.5	6.5	30.0	30.0	9.00	4.00	3.00	1.50	1.50	1.00
#16	4.0	7.0	2.5	6.5	25.0	33.0	9.90	4.40	3.30	1.65	1.65	1.10
#17	4.0	7.0	2.5	6.5	20.0	36.0	10.80	4.80	3.60	1.80	1.80	1.20
#18	2.0	3.5	1.25	3.25	40.0	30.0	9.00	4.00	3.00	1.50	1.50	1.00

(注) *印を付した試料番号は、比較試料である。

また、Aは BaTiO₃ Bは Nd₂O₃
Cは Sm₂O₃ Dは TiO₂
Eは Al₂O₃ Fは SiO₂
Gは PbO Hは CaO
Iは B₂O₃ Jは Na₂O
Kは MgO Lは K₂O を示す。

【0015】BaTiO₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃およびTiO₂を十分に混練した後、アルミナ磁器製のるつぼに入れ、同質の蓋をして炉で仮焼した。仮焼した粉体はポリエチレン製の容器に純水とジルコニア製の玉石とともに入れ、湿式粉砕した。粉砕した試料をポリエチレン容器からステンレス製の容器に取り出し、乾燥機で十分に乾燥した。次に、SiO₂、PbO、CaO、B₂O₃、Na₂O、MgOおよびK₂Oを十分に混練した後、アルミナ磁器製のるつぼに入れ同質の蓋をして炉で溶融し、急冷してガラス化した。ガラス化した試料は、ポリエチレン製の容器に純水とジルコニア製の玉石とともに入れ湿式粉砕した後、前述の方法と同様にして十分に乾燥した。次に、仮焼した試料、ガラス化した試料およびAl₂O₃をポリエチレン製の容器に純水とジルコニ

ア製の玉石とともに入れ湿式混練した後、容器から取り出し十分に乾燥した。

【0016】このような方法で作製した試料粉にポリビニルアルコール水溶液を加え、乳鉢で十分に混練し、32メッシュのふるいで製粒した。製粒粉を金型に入れ、1平方センチ当たり約1トンの圧力で加圧成形して、円板状の試料を作製した。この試料をアルミナ質敷板にのせて、窒素ガスを流した炉中の雰囲気をも銅が酸化しないような酸素分圧に制御し、所定の温度で焼成した。

【0017】焼成した試料の両面にIn-Ga合金を塗着し、試料の静電容量、Q、絶縁抵抗、静電容量の温度変化率を測定した。静電容量とQは、20℃で1V印加、周波数1MHzで測定した。絶縁抵抗は、50V直流電圧を30秒印加し、1分後の値を測定した。静電容

量の温度変化率は、 -25°C から $+85^{\circ}\text{C}$ までの範囲で測定し、 $+20^{\circ}\text{C}$ での静電容量を基準にして算出した。

(表2)にそれらの結果を示す。判定基準としては、最適焼成温度が 1000°C 以下で、比誘電率は10以上、 Q は2000以上、比抵抗は $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、静電容量の温度変化率は 1°C 当たり $0\pm 30\text{ppm}$ 以内のものを採用した。

【0018】

【表2】

試料番号	特 性				
	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	比誘電率	Q	比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	α ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)
*1	1050	18	800	2×10^{13}	-10
*2	975	17	700	3×10^{13}	-14
*3	875	17	1200	7×10^{11}	-22
4	900	15	>2000	1×10^{14}	-18
5	925	14	"	8×10^{13}	-15
6	950	14	"	8×10^{13}	-14
7	850	14	"	5×10^{13}	-21
8	900	13	"	8×10^{13}	-18
9	900	13	"	1×10^{14}	-24
10	950	12	"	2×10^{14}	-20
11	900	13	"	4×10^{13}	-28
12	900	11	"	5×10^{13}	-23
*13	950	9	"	2×10^{13}	-20
14	900	10	"	4×10^{13}	-22
15	850	11	"	4×10^{13}	-25
16	825	12	"	7×10^{13}	-30
*17	800	12	"	1×10^{14}	-100
*18	850	8	"	1×10^{14}	-70

(注) *印を付した試料番号は比較試料であり、

α は静電容量の温度変化率である。

【0019】試料番号1の試料は、焼成温度が 1000°C よりも高く、比抵抗も判定基準から外れているので、この $\text{SiO}_2\text{-PbO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O}$ 系の組成比を発明の範囲外とした。試料番号2および3の試料は、 Q が2000よりも低く比抵抗も $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ よりも低いので、この Al_2O_3 の組成比を発明の範囲外とした。試料番号13および18の試料は、比誘電率が10よりも低いので、この Al_2O_3 の組成比を発明の範囲外とした。試料番号17の試料は、静電容量の温度変化率が判定基準を外れているので、この $\text{BaTiO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系の組成比を発明の範囲外とした。そのほかの試料は、判定基準の特性を十分に満たしているため、各組成比を本発明の範囲内とした。

【0020】(実施例2)工業用原料の BaTiO_3 が8.0重量%、 Nd_2O_3 が14.0重量%、 Sm_2O_3 が5.0重量%、 TiO_2 が13.0重量%、 Al_2O_3 が

17.5重量%、 SiO_2 が25.5重量%、 PbO が7.65重量%、 CaO が3.4重量%、 B_2O_3 が2.55重量%、 Na_2O が1.275重量%、 MgO が1.275重量%および K_2O が0.85重量%となるように所定の量を秤量した。 BaTiO_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 および TiO_2 を十分に混練した後、アルミナ磁器製のるつぼに入れ、同質の蓋をして炉で仮焼した。

仮焼した粉体はポリエチレン製の容器に純水とジルコニア製の玉石とともに入れ、湿式粉碎した。粉碎した試料をポリエチレン容器からステンレス製の容器に取り出し、乾燥機で十分に乾燥した。次に、 SiO_2 、 PbO 、 CaO 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および K_2O を十分に混練した後、アルミナ磁器製のるつぼに入れ同質の蓋をして炉で熔融し、急冷してガラス化した。ガラス化した試料は、ポリエチレン製の容器に純水とジルコニア製の玉石とともに入れ湿式粉碎した後、前述の方法と同様にして十分に乾燥した。次に、仮焼した試料、ガラス化した試料と Al_2O_3 をポリエチレン製の容器に純水とジルコニア製の玉石とともに入れ湿式混練した後、容器から取り出し十分に乾燥した。

【0021】次に導体ペーストは CuO 粉末に対しガラスフリットを5重量%加えたものを無機成分とし、有機バインダであるエチルセルロースをターピネオールに溶かしたビヒクルとともに加えて、3段ロールにより混合した。

【0022】次に、このようにして作製した粉体を無機成分とし、有機バインダとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてジ-n-ブチルフタレート、溶剤として、トルエンとイソプロピルアルコールの混合液(30対70重量比)を(表3)のような組成比で混合しスラリーとした。

【0023】

【表3】

無機成分	100部
ポリビニルブチラール	15部
ジ-n-ブチルフタレート	5部
トルエン/イソプロピルアルコール	40部

【0024】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上にシート成型した。次に、乾燥、打ち抜き、スルーホール加工を実施した。このグリーンシート上に前記の CuO ペーストを用いてスクリーン印刷法により導体パターンを形成した。このグリーンシートを所定の枚数重ねて熱圧着し積層体を作製した。

【0025】次に、この積層体を大気中で 600°C の温度に上げて2時間保持し、有機成分を焼却した。さらにこの積層体を純水素あるいは水素と窒素の混合気体中で $175\sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度で5時間熱処理し、導体部の還元を実施した。次に、この積層体を窒素中で 925°C の温度で1時間焼成した。

【0026】このようにして作製した積層体において、

内部導体のシート抵抗は $2\text{ m}\Omega/\square$ でCuOが完全にメタル化されていることを示していた。またこの積層体の比誘電率とQは測定周波数1MHzでそれぞれ14、10000であり、比抵抗は $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。またこのような方法で作製した誘電体フィルタは共振周波数が930MHz、無負荷Qが80、挿入損失が3dBであった。

【0027】

【発明の効果】以上の実施例の説明からも明らかなように、本発明は、 $\text{BaTiO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系と Al_2O_3 と $\text{SiO}_2\text{-PbO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O}$ 系からなる組成で、かつ各成分量を所定範囲内に限定した構成、ならびに前記の誘電体磁器組成物と銅の内部導体を備えた構成および前記の誘電体磁器組成物を無機成分とし有機バインダと可塑剤を含む第1のグリーンシートを作製し、そのグリーンシート上にCuOを主成分とするペースト組成物で印刷し

てパターンを形成し第1のグリーンシートとは、別のパターンを形成した第2のグリーンシートを所定の枚数だけ積層した多層化するか、もしくはグリーンシート上にCuOペーストの印刷と、グリーンシートの無機組成物と同一の組成の誘電体ペーストの印刷を所定の回数だけ繰り返し行い多層化する未焼成積層体形成工程と、大気中もしくは酸素雰囲気中で多層体内部の有機成分を焼却する熱処理工程と、水素もしくは水素と窒素との混合気体中で金属銅にする還元工程と、窒素中の焼成工程とからなる構成により、1000℃以下の低い温度で焼成でき、しかも銅が酸化しないような低い酸素分圧下の焼成条件でも、誘電率が10以上で、高いQと高い比抵抗をもち、静電容量の温度変化率を非常に小さくした優れた誘電体磁器組成物、ならびに銅などの卑金属を導体にした安価で信頼性を高くした高周波用の優れた誘電体フィルタおよびその製造方法を実現できるものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)